

**(54) CABLE CONDUCTOR WITH HIGH BENDING STRENGTH**

(11) 2-197013 (A) (43) 3.8.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-16691 (22) 26.1.1989  
 (71) FURUKAWA ELECTRIC CO LTD:THE (72) MASATO ASAI  
 (51) Int. Cl. H01B1/02

**PURPOSE:** To economically obtain a conductor with high strength, conductivity, and bending resistance by mixing Cu with Ni, SiO, Sn, Zn, and Cr in ratios within specific ranges and limiting the contents of P, S, O<sub>2</sub>.

**CONSTITUTION:** A bending-resistant cable contains 0.1-5.0wt.% of Ni, 0.1-1.2wt.% of Si, 0.1-4.2wt.% of Sn, 0.1-5.0wt.% of Zn, 0.005-0.35wt.% of Cr, and balance Cu and inevitable impurities and the contents of P, S, and O<sub>2</sub> are limited to 150ppm, 10ppm, and 20ppm, respectively. The surface of the conductor is preferably coated with Sn-Pb alloy, Ag, or Ag alloy. By this, a conductor with high strength, conductivity, and bending resistance is obtained economically.

**(54) PREPARATION OF CONDUCTIVE TIN OXIDE POWDER**

(11) 2-197014 (A) (43) 3.8.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-17196 (22) 26.1.1989  
 (71) MITSUBISHI METAL CORP (72) MOTOHIKO YOSHIZUMI(1)  
 (51) Int. Cl. H01B1/08, C01G19/02

**PURPOSE:** To give stable conductivity by treating a SnO<sub>2</sub> powder with a fluorine gas in a ratio within a specified range.

**CONSTITUTION:** A SnO<sub>2</sub> powder is brought in to contact with an inert gas containing 10-40vol.% of fluorine gas to dope SnO<sub>2</sub> with fluorine and give conductivity to the powder. In the case that the concentration of fluorine is less than 10vol.%, fluorine is difficult to be doped in the powder and conductivity becomes low. Also, in the case of more than 40vol.% of the concentration, reaction becomes intense and the SnO<sub>2</sub> powder becomes blackened and the concentration is improper. The temperature at which the SnO<sub>2</sub> powder is brought into contact with fluorine gas is preferably in a range of 300-600°C.

**(54) INSULATED CABLE**

(11) 2-197015 (A) (43) 3.8.1990 (19) JP  
 (21) Appl. No. 64-125397 (22) 17.5.1989 (33) JP (31) 88p.251558 (32) 4.10.1988  
 (71) SUMITOMO ELECTRIC IND LTD (72) ISAO KAMIOKA(1)  
 (51) Int. Cl. H01B3/30, C09D5/25, C09D175/00, C09J179/08, H01B7/02

**PURPOSE:** To make it possible to solder while maintaining high heat resistance by defining the kind and the mixing ratio of stabilized polyisocyanate to be mixed with polyamideimide resin.

**CONSTITUTION:** An insulation coating material consisting of polyamideimide resin and stabilized polyisocyanate compound, which is prepared from diphenyl diisocyanate in 75-400 pts.wt. per 100 pts.wt. of the resin, is applied on a conductor and baked to obtain an insulating cable. The polyamideimide resin is preferably a reaction product of aromatic tricarboxylic anhydrides or their derivatives with aromatic diisocyanates. The stabilized polyisocyanate compound is preferably diphenylmethane diisocyanate whose isocyanate group is stabilized by a blocking agent. By this, glass transition temperature is elevated, heat resistance is improved. Also, soldering becomes possible.

⑯ 日本国特許庁(JP)

⑰ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-197014

⑤ Int.Cl.<sup>3</sup>

H 01 B 1/08  
C 01 G 19/02

識別記号

B

庁内整理番号

7364-5G  
8216-4G

⑬ 公開 平成2年(1990)8月3日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全3頁)

⑭ 発明の名称 導電性酸化スズ粉末の製造法

⑱ 特 願 平1-17196

⑲ 出 願 平1(1989)1月26日

⑮ 発 明 者 吉 住 素 彦 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑮ 発 明 者 平 田 寛 樹 埼玉県大宮市北袋町1-297 三菱金属株式会社中央研究所内

⑯ 出 願 人 三菱金属株式会社 東京都千代田区大手町1丁目5番2号

⑰ 代 理 人 弁理士 白川 義直

明 細 書

1. 発明の名称

導電性酸化スズ粉末の製造法

2. 特許請求の範囲

(1) 酸化スズ粉末を、不活性ガス雰囲気下にて  
10～40 vol %のフッ素ガスと接触させること  
により、該酸化スズにフッ素をドーピングして導電性  
を付与することを特徴とする導電性酸化スズ粉末  
の製造法。

(2) 請求項(1)に記載の導電性酸化スズ粉末の製造  
法であつて、該フッ素ガスとの接触時の温度を  
300～600℃の範囲とすることを特徴とする  
該製造法。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は酸化スズ( $\text{SnO}_2$ )粉末をフッ素ガ  
ス処理することによるフッ素ドーピングした導電性酸  
化スズ粉末の製造法に関する。酸化スズ粉末は、  
低抵抗化することで導電性粉体として用いられて  
いる。この導電性粉体としては通常Sbドーピングし

た $\text{SnO}_2$ が低電気抵抗体として知られているが、  
Sbの毒性の問題があり、Sbを含まないものが  
望まれている。

(従来技術とその問題点)

導電性酸化スズ粉末の製造法としては、次の方  
法が知られている。

(1) 塩化アンチモンと塩化スズの加水分解により  
Sbをドーピングする方法。

(2)  $\text{SnO}_2$ を $\text{H}_2$ のような還元性雰囲気下にて  
焼成することにより、 $\text{SnO}_2$ の一部を金属スズ  
に還元し、このSnをドーピングする方法。

(1)の方法で得られた導電性 $\text{SnO}_2$ 粉末は灰青  
色を呈することと、Sbの毒性に問題がある。ま  
た、(2)の方法で得られた導電性 $\text{SnO}_2$ 粉末は色  
が黒くなることと安定性がなく経時変化を伴うこ  
とに問題がある。

酸化スズにフッ素をドーピングする方法としては、  
酸化スズ粉末のフッ素ドーピングは知られていないが、  
スズ板の場合に次の如き例がある。

(1) スプレー法

塩化スズの溶液とフッ化アンモニウム等の溶液（またはその混合物）を同時に高温に加熱した基板上に吹きつけることにより、基板上で酸化堆積する酸化スズにフッ素を取り込ませる方法である。酸化スズ膜にフッ素が取り込まれる効率は非常に悪く、大部分のフッ素は飛散してしまうという欠点がある。

## (2) CVD法（化学蒸着法）

有機スズ（テトラメチルスズ）と有機フッ化物（ $CF_4$ ,  $BF_3$ ）を原料とした化学蒸着法である。CVD法は量産性に優れているが、原料となるテトラメチルスズが高価であるというデメリットがある。フッ素添加のCVD膜では比抵抗が $3 \times 10^{-4} \Omega \cdot cm$ の膜が得られている。フッ素の添加量はスズに対して数%程度である。

以上のように、フッ素を $SnO_2$ 中に導入することにより、導電性が出るということが知られているが、粉末でフッ素ドーピングした $SnO_2$ は知られていない。これは $SnO_2$ 粉末にフッ素をドーピングすることが難しいためであつた。

であるのに対し、 $10^4 \Omega \cdot cm$ オーダーの導電性酸化スズ粉末が得られる。また、酸化スズ粉末とフッ素ガスとの接触時の温度は、室温でもフッ素ドーピングは可能であるが、導電性が低いので、好ましくは $300 \sim 600^\circ C$ の範囲である。 $600^\circ C$ を超えると、反応が激しく、酸化スズ粉末は黒色となる。

本発明方法で得られた導電性酸化スズ粉末で白色に近いものは、紙、樹脂、繊維等の帯電防止剤として使用できる。また可視光の波長（ $0.4 \sim 0.8 \mu m$ ）以下の粒子によることにより、透明性が出てくるため、塗料中に混入し、帯電防止塗料とすることもできる。この塗料を布した塗膜は透明帯電防止フィルムになるばかりでなく、帯電圧を制御するための感光制御膜ともなる。

次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、これら実施例は本発明の範囲を限定するものではない。又実施例においては、vol%を多にて示す。

### 実施例 1

### （発明の目的）

本発明者等は、 $SnO_2$ 粉末にフッ素をドーピングして導電性を付与する方法を提供すべく、研究を重ねた結果、不活性雰囲気下で $SnO_2$ 粉末をフッ素処理することにより、目的を達成しうることを見出し、本発明に到達した。

### （発明の構成）

すなわち、本発明によれば、酸化スズ粉末を、不活性ガス雰囲気下にて $10 \sim 40$  vol%のフッ素ガスと接触させることにより、即酸化スズにフッ素をドーピングして導電性を付与することを特徴とする導電性酸化スズ粉末の製造法、が得られる。

本発明方法における $N_2$ 、 $Ar$ 等の不活性ガス雰囲気下におけるフッ素ガス濃度は $10 \sim 40$  vol%の範囲である。フッ素濃度が $10$  vol%未満ではフッ素が入りにくく、導電性が低い。 $40$  vol%を超えると、反応が激しくなり、酸化スズ粉末は黒色となり、不適である。例えば $F_2$   $10$  vol%- $N_2$   $90$  vol%処理の場合には、ノンドーピングの酸化スズの比抵抗値は $10^7 \Omega \cdot cm$ オーダー

モネル製の円筒模型（ $60$  cm長 $\times$  $6$  cm径）の反応容器に $SnO_2$ 粉末 $8.5$  gを入れたモネル製 $14$  cm長のポートを入れ、真空脱気 $10$ 分後、 $N_2$ ガスパージし、室温で $F_2$   $10$ %- $N_2$   $90$ %の混合気体を $1.40$  cc/minの流速で $40$ 分導入した後、 $N_2$ ガスで $10$ 分間パージし、真空脱気 $10$ 分後、また $N_2$ ガスパージし、サンプルを取り出した。 $F_2$ ガス処理した $SnO_2$ 粉末を $100$  kg/cm<sup>2</sup>にて加圧した圧粉体の形にし、比抵抗値を測定したところ、 $5.0 \times 10^4 \Omega \cdot cm$ となつた。

### 実施例 2

実施例 1と同様の実験装置、手順で、 $F_2$ ガス処理を行つた。ただ $F_2$   $10$ %- $N_2$   $90$ %の混合気体を導入する際、反応管をマントルヒーターで $300^\circ C$ に加熱した。こうして $F_2$ ガス処理した $SnO_2$ 粉末の比抵抗値は $6.5 \times 10^4 \Omega \cdot cm$ であつた。

### 実施例 3

実験方法は実施例 1、2に従い、 $F_2$   $10$ %- $N_2$   $90$ %の混合気体を導入し加熱温度を $600$

てにして $\text{SnO}_2$ 粉末を $\text{F}_2$ ガス処理したところ、 $\text{SnO}_2$ 粉末の比抵抗値は $2.4 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ となった。

実施例4

実験方法は上記実施例に従い、 $\text{F}_2$  40% -  $\text{N}_2$  60%の混合気体を導入し、それぞれ40分、300℃及び40分、600℃で $\text{F}_2$ ガス処理したところ、得られた $\text{SnO}_2$ 粉末の比抵抗値はそれぞれ $7.5 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ 及び $1.8 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

比較例1

実施例1と同様の実験装置、手順で、 $\text{F}_2$  5% -  $\text{N}_2$  95%の混合気体を導入し、40分、300℃で $\text{F}_2$ ガス処理したところ、得られた $\text{SnO}_2$ 粉末の比抵抗値は $1.0 \times 10^3 \Omega \cdot \text{cm}$ であった。

比較例2

実施例1と同様の実験装置、手順で、 $\text{F}_2$  50% -  $\text{N}_2$  50%の混合気体を導入し、40分、300℃で $\text{F}_2$ ガス処理したところ、得られた $\text{SnO}_2$ 粉末は黒色の粉末となり、安定性がなかった。